

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-286743

(43)Date of publication of application : 16.10.2001

(51)Int.Cl.

B01D 71/56  
A61M 1/16  
B01D 53/22  
B01D 53/26  
C08G 69/12  
C08J 9/28  
C08K 3/00  
C08L 77/10  
C08L101/14

(21)Application number : 2000-107454

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 10.04.2000

(72)Inventor : UDA TORU

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING POLY-m-PHENYLENE ISOPHTHALAMIDE SEPARATION MEMBRANE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a poly-m-phenylene isophthalamide separation membrane which shows excellent membrane formation properties and besides, superb permeability to water and high temperature water vapor, when the separation membrane is manufactured using a stock solution for forming a poly-m-phenylene isophthalamide membrane containing an inorganic salt as an additive by a low temperature solution polycondensation process.

SOLUTION: The poly-m-phenylene isophthalamide separation membrane is manufactured by extruding the stock solution for forming a poly-m-phenylene isophthalamide membrane containing the inorganic salt and a water-soluble polymer by the low temperature solution polycondensation process into a coagulating bath under heating conditions at 70° C or higher and coagulating the stock solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-286743

(P2001-286743A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 D 71/56		B 0 1 D 71/56	4 C 0 7 7
A 6 1 M 1/16	5 0 0	A 6 1 M 1/16	5 0 0 4 D 0 0 6
B 0 1 D 53/22		B 0 1 D 53/22	4 D 0 5 2
53/26		53/26	Z 4 F 0 7 4
C 0 8 G 69/12		C 0 8 G 69/12	4 J 0 0 1
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-107454 (P2000-107454)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 宇田 徹

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー  
株式会社内

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド分離膜の製造法

(57) 【要約】

【課題】 添加剤として無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド製膜原液を用いて分離膜を製造するに際し、製膜性にすぐれ、その上水および高温水蒸気の透過性にすぐれたポリ-m-フェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する方法を提供する。

【解決手段】 水溶性重合体および無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド製膜原液を70℃以上の加熱条件下で凝固浴中に押出し、凝固させてポリ-m-フェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性重合体および無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド製膜原液を70℃以上の加熱条件下で凝固浴中に押出し、凝固させることを特徴とするポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜の製造法。

【請求項2】 凝固浴および/または芯液として水または非プロトン性極性溶媒水溶液が用いられる請求項1記載のポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜の製造法。

【請求項3】 請求項1記載の方法で製造されたポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜の製造法に関する。更に詳しくは、血液透過膜、高温蒸気用の加湿膜または除湿膜、限外口過膜、ナノ口過膜等として好適に使用されるポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドから製膜された膜は、耐熱性にすぐれており、オートクレーブによる滅菌処理が可能であるため、血液透析用膜として有用である(特開平7-148252号公報)。しかしながら、各種有機溶媒へ溶解するポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドというのは、2段界面重縮合法で得られたもの(特公昭48-4461号公報)、水溶性重合体との混合物(特開平7-148252号公報)などに限られる。

【0003】一方、ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドは、低温溶液重縮合法によっても製造されている。低温溶液重縮合法は、ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン等のアミド系非プロトン性極性溶媒中で、室温以下で反応させる方法であり、これらの反応溶媒は、脱離する塩化水素の捕捉剤(酸受容剤)としても機能する。

【0004】このような低温溶液重縮合法ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドに添加剤として無機塩を加えると、アミン系溶媒に溶解するようになるが(米国特許第3,006,899号明細書)、これを製膜原液として用い、製膜して得られる膜は、水透過性などが低く、透過性の点で満足されない。また、この製膜溶液は、溶液中のポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド濃度が高くなると、溶液は低温側では溶解し、高温側では相分離するというLCST型相図へと変化するため、製膜温度は室温以下という温度条件に限定されてしまう。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、添加剤として無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド製膜原液を用いて分離膜を製

造するに際し、製膜性にすぐれ、さらに水および高温水蒸気の透過性にもすぐれたポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、水溶性重合体および無機塩を含有する低温溶液重縮合法ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド製膜原液を70℃以上の加熱条件下で凝固浴中に押出し、凝固させてポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミド分離膜を製造する方法によって達成される。

## 【0007】

【発明の実施の形態】低温溶液重縮合法ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドとしては、次のようなくり返し単位



を有する、固有粘度が約1.2~1.8程度のものが用いられ、実際には市販品であるデュボン社製品ノーマックス等をそのまま用いることができる。

【0008】ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドは、それと添加剤および有機溶媒とからなる製膜原液中、約12~35重量%、好ましくは約16~30重量%を占めるような割合で用いられる。

【0009】添加剤の内の水溶性重合体としては、例えばポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等であって、その平均分子量が約10,000~400,000程度のものが、製膜原液中約2~15重量%、好ましくは約4~8重量%占めるような割合で用いられる。水溶性重合体の添加割合がこれよりも少ないと、製膜原液が加熱時に白濁し易くなり、また水および高温水蒸気の透過速度も低くなる。一方、これ以上の添加割合で用いられると、ポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドの溶解性が低下するようになる。

【0010】添加剤の他の成分である無機塩としては、例えば塩化カルシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化ニッケル、塩化アルミニウム、臭化ナトリウム等のハロゲン化物、硝酸カルシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム等の硝酸塩、硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛等の硫酸塩、炭酸カリウム等の炭酸塩、チオシアン化カルシウム等のチオシアン化物などが用いられ、好ましくは多価カチオンの塩が用いられる。これらの無機塩は、製膜原液中約2~20重量%、好ましくは約8~12重量%を占めるような割合で用いられる。この添加割合がこれよりも少ないと、有機溶媒として用いられる非プロトン性極性溶媒中へのポリ- $m$ -フェニレンイソフタルアミドの溶解性が低下し、一方これよりも多い割合で用いられると、非プロトン性極性溶媒中への無機塩の溶解性が十分ではなくなる。

【0011】以上の各成分を溶解させ、製膜溶液の残部を形成する有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、

10

20

30

40

50

ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒が用いられる。

【0012】これらの各成分を攪拌溶解させ、均一な溶液とした製膜原液は、70℃以上、好ましくは約90~110℃の加熱条件下で凝固浴中に押出し、凝固させることにより、分離膜として製膜される。70℃以上の温度に加熱された製膜原液は、相分離せずに均一な一相状態を維持したまま押出され、凝固浴で凝固させることにより、中空糸状、平膜状等の多孔質膜を形成させる。製膜時の製膜原液の温度を70℃よりも低くすると、溶液が白濁し易くなり、また水および加熱水蒸気の透過速度の低い膜しか得られない。

【0013】凝固浴としては、水が主として用いられるが、これ以外にも上記の如き非プロトン性極性溶媒水溶液を用いることができ、また中空糸状に製膜する場合には、芯液として水または非プロトン性極性溶媒溶液を用いることもできる。更にまた、これらの凝固浴または芯液中には、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリビニルピロリドン等の水溶性有機添加物を添加して用いることもできる。

【0014】

【発明の効果】本発明方法によって得られるポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド多孔質膜は、水および高温水蒸気の透過速度および選択透過性の点ですぐれており、機械的性質も良好である。

【0015】このポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド多孔質膜は、オートクレーブ滅菌処理によっても透水性能の低下が少ないため、血液透過膜として好適に用いられる。また、高温蒸気用の加湿膜または除湿膜として好適に使用されるばかりではなく、水透過性および機械的強度にもすぐれているため、限外口過膜、ナノ口過膜等としても使用することができる。

【0016】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】実施例

ポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド(デュポン社製品ノーマックス)18重量%、塩化カルシウム10重量%、ポリビニルピロリドン(平均分子量40,000)4重量%およびジメチルアセトアミド78重量%よりなる製膜原液を、室温(25℃)からジメチルアセトアミドの沸点である163℃迄加熱したが、相分離することなく、均一な一相状態を保持していた。

【0018】この製膜原液を、いずれも100℃に加熱された原液タンク、配管部分および二重環状ノズルを通して、25℃の水よりなる凝固浴中に押出し、凝固浴中を通過させた後ロールに巻取り、風乾により中空糸膜を十分に乾燥させた。

【0019】このようにして得られたポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド製多孔質中空糸膜(外径600 $\mu\text{m}$ 、内

径370 $\mu\text{m}$ )を、枝分れしたガラス管内に2本平行に入れ、膜の有効長が10cmになるように中空糸膜両端部をエポキシ樹脂系接着剤で封止してモジュールを作製した後、多孔質中空糸膜の内側に水蒸気を飽和させた空気を、0.5MPaの加圧下に0.3L/分の流量で供給した。また、多孔質中空糸膜の外側には、乾燥空気を0.4L/分の流量で流した。

【0020】多孔質中空糸膜の外側から排出されたスイープガスを、ドライアイス-メタノール浴によって冷却されたトラップ管に通して多孔質中空糸膜を透過した水蒸気を採取し、透過水蒸気量を求めることにより、水蒸気透過速度( $Q_{H_2O}$ )を算出した。因みに、水蒸気透過に係るバブリングタンクおよびガラス管モジュールは恒温槽内に設置され、その温度は90℃とされた。

【0021】更に、モジュール内の多孔質中空糸膜の内側に、約0.15MPaの加圧乾燥窒素ガスをデッドエンド方式によって供給し、単位時間当りの多孔質中空糸膜の外側へ透過した窒素ガス流量を容積法によって求め、窒素透過速度( $Q_{N_2}$ )を算出した。また、多孔質中空糸膜の内側には、圧力約0.1MPaの純水をクロスフロー方式によって供給し、多孔質中空糸膜の外側へ透過した水10cm<sup>3</sup>を得るのに要する時間から、純水透過係数( $J_{FV}$ )を算出した。

【0022】比較例1

実施例において、塩化カルシウムおよびポリビニルピロリドンを添加しない製膜原液を用いると、ポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミドは膨潤するのみで、溶解することとはなかった。

【0023】比較例2

実施例において、塩化カルシウムを添加しない製膜原液を用いると、ポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミドは膨潤するのみで、溶解することとはなかった。

【0024】比較例3

実施例において、ポリビニルピロリドンを添加しない製膜原液を用いると、この製膜原液は70℃以上において溶液が白濁し、二相に分離した。このため、原液タンク、配管部分および二重環状ノズルの加熱を行わずに、室温(25℃)下で湿式紡糸し、得られたポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド製多孔質中空糸膜(外径700 $\mu\text{m}$ 、内径450 $\mu\text{m}$ )について、実施例と同様の測定を行った。

【0025】比較例4

実施例において、原液タンク、配管部分および二重環状ノズルの加熱を行わずに、室温(25℃)下で湿式紡糸し、得られたポリ- $\eta$ -フェニレンイソフタルアミド製多孔質中空糸膜(外径700 $\mu\text{m}$ 、内径450 $\mu\text{m}$ )について、実施例と同様の測定を行った。

【0026】以上の実施例および比較例3~4での多孔質中空糸膜性能の測定結果は、多孔質中空糸膜の機械的強度と共に、次の表に示される。

## 表

測定項目		実施例	比較例3	比較例4
[膜性能]				
Q <sub>n20</sub>	[m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>2</sup> ・秒・Pa)]	7.6×10 <sup>-8</sup>	4.9×10 <sup>-8</sup>	1.1×10 <sup>-8</sup>
Q <sub>n2</sub>	[m <sup>3</sup> (STP)/(m <sup>2</sup> ・秒・Pa)]	1.4×10 <sup>-11</sup>	4.2×10 <sup>-9</sup>	9.0×10 <sup>-12</sup>
J <sub>pv</sub>	[m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> ・秒・Pa)]	3.8×10 <sup>-11</sup>	5.4×10 <sup>-12</sup>	6.0×10 <sup>-12</sup>
[機械的強度]				
引張強さ	[MPa]	14.2	13.7	15.7
伸び	[%]	65	48	60

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	テームコード* (参考)	
C 0 8 J	9/28	C F G	C 0 8 J	9/28	C F G
		1 0 1			1 0 1
C 0 8 K	3/00		C 0 8 K	3/00	
C 0 8 L	77/10		C 0 8 L	77/10	
	101/14			101/14	

Fターム(参考) 4C077 AA05 AA06 BB01 BB02 EE01  
 KK12 KK30 LL02 PP08 PP09  
 PP13 PP18 PP24  
 4D006 GA04 GA05 GA06 GA41 HA18  
 KE02P KE03P KE07P MA01  
 MA03 MA33 MB02 MB03 MB04  
 MB15 MB16 MC54X NA05  
 NA10 NA12 NA14 NA17 NA64  
 PA01 PA10 PB02 PB09 PB17  
 PB63 PB65 PC72  
 4D052 AA01 EA02 GA01 GB01 GB03  
 GB04  
 4F074 AA53 AA72 AA76 AA98 AC13  
 AC14 AC15 AC26 AC28 AC29  
 AC30 AH03 CB34 CB45 CC22X  
 DA43 DA44 DA53  
 4J001 DA01 DB01 DC16 EA27 EE04E  
 EE06E EE09E EE12E EE14E  
 EE42F EE53F EE69F EE72F  
 FA01 FB01 FC01 JA12 JA20  
 JB02 JC03  
 4J002 BJ00X CH02X CL06W DD056  
 DD066 DD076 DD086 DE236  
 DF026 DG036 DG046 GB01  
 GD05 HA05

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**